



J. Frank Osha
T1-(202)-663-7915
fosha@sughrue.com

2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, DC 20037-3838
T 202.293.7980
F 202.293.7981
1010 El Camino Real
Menlo Park, CA 94025-1345
T 650.325.5800
F 650.325.6606

12/04/01

December 4, 2001

BOX PATENT APPLICATION
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Toei Nishi Shimbashi Bldg. 4F
13-5 Nishi Shimbashi 1-Chome
Minato-Ku, Tokyo 105-0003
Japan

T 03.3503.3760
F 03.3503.3756

www.sughrue.com

Re: Application of Noriaki SAITO, Ichishi AIZU, Nobuyuki NAKAJIMA, Masahiro FUJIWARA,
Koji YANO
METHOD OF PRODUCING NOVOLAK RESIN
Assignee: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
Our Ref. Q67528

E.L.9
6/19/02

#S

Dear Sir:

Attached hereto is the application identified above comprising 26 sheets of the specification, including the claims and abstract and . The executed Declaration and Power of Attorney and Assignment will be submitted at a later date.

The Government filing fee is calculated as follows:

Total claims	9 - 20 =	x \$18.00 =	\$0.00
Independent claims	3 - 3 =	x \$84.00 =	\$0.00
Base Fee			\$740.00
Multiple Dependent Claim Fee			\$280.00
			\$1020.00

TOTAL FEE

A check for the statutory filing fee of \$1020.00 is attached. You are also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. The Commissioner is hereby authorized to charge any fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 and any petitions for extension of time under 37 C.F.R. § 1.136 which may be required during the entire pendency of the application to Deposit Account No. 19-4880. A duplicate copy of this transmittal letter is attached.

Priority is claimed from:

<u>Country</u>	<u>Application No</u>	<u>Filing Date</u>
Japan	2000-377258	December 12, 2000
Japan	2000-377259	December 12, 2000
Japan	2001-153632	May 23, 2001

The priority documents are enclosed herewith.

Respectfully submitted,
SUGHRUE MION, PLLC

Attorneys for Applicant

By:
J. Frank Osha
Registration No. 24,625

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICE

N. Saito et al

12/4/01

Q67528

1 of 3

1C972 U.S. PRO
10/000364
12/04/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。 #5

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月12日

出願番号

Application Number:

特願2000-377258

出願人

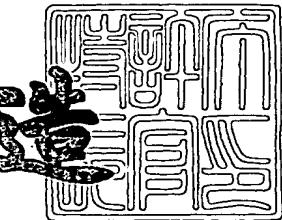
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

川井



出証番号 出証特2001-3101297

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152268

【提出日】 平成12年12月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/04

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 斎藤 憲明

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会
社内

【氏名】 合津 一志

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

特2000-377258

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ノボラック樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

フェノール類とアルデヒド類とを蔥酸触媒を用い、110～160℃、加圧下に反応させることを特徴とするフェノール類ノボラック樹脂の製造方法。

【請求項2】

アルデヒド類がホルマリンである請求項1の製造方法。

【請求項3】

フェノール類がオルソクレゾールである請求項1または2の製造方法。

【請求項4】

フェノール類ノボラック樹脂におけるオルソ率が30～60%である請求項1～3いずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノール類ノボラック樹脂の製造方法に関し、詳しくは、フェノール類とアルデヒド類とを蔥酸触媒を用い、110～160℃、加圧下に反応させることを特徴とするフェノール類ノボラック樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

フェノール類ノボラック樹脂は、成型材料、エポキシ樹脂硬化剤、フォトレジスト用樹脂、エポキシ樹脂原料等幅広い分野に用いられている。そして、その原料であるアルデヒド類に由来するメチレン結合のうちのオルソ位の比率すなわちオルソ率により、その特性、特に反応性が変わってくることは良く知られている（「フェノール樹脂」：48～52頁、1987年、（株）プラスチックス・エージ発行）。例えば、オルソ率が大きくなると、アミン化合物による硬化性が速くなることが知られており、また、フェノール類ノボラック樹脂をエポキシ化したノボラックエポキシ樹脂の場合にも、同様に硬化性が速くなることが知られている。この

ことから、その用途に応じて、種々のオルソ率を持つノボラック樹脂が製造されている。

【0003】

例えば、フェノール類とホルマリンとの反応において、触媒として、p-トルエンスルホン酸を用いることにより、オルソ率が20%前後のものを製造でき、蔥酸を用いることにより、オルソ率が40%前後のものを製造できることが知られている。また、酢酸亜鉛を用いることにより、ハイオルソノボラックといわれるオルソ率が60%超えるものが製造できることも知られている。

またオルソ率が40%前後のフェノール類ノボラック樹脂を製造する場合、オルソ率が20%前後のものを製造する場合に比べ、使用する触媒が弱酸のため、長時間反応させたり、温度を上げ、脱水を行う等の反応率を向上させる方法も試みられている(特開昭62-275121号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この反応率を向上させる方法でも収率が低いという問題、更には、留出水、分液水等の排水に多量の原料フェノール類を含むという工業上の問題があった。したがって、本発明は、収率良く、かつ工業的に有利にオルソ率30～60%、好適にはオルソ率30～55%のフェノール類ノボラック樹脂を製造することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、蔥酸触媒下におけるフェノール類とアルデヒド類との反応を、110～160℃、加圧下という特定の条件下で実施することにより、収率良く、目的とするフェノール類ノボラック樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、フェノール類とアルデヒド類とを蔥酸触媒を用い、110～160℃、加圧下に反応させることを特徴とする工業的に優れたフェノール類ノボラック樹脂の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いられるフェノール類としては、特に限定は無いが、例えば、フェノール、炭素数1~9のアルキル基、ハロゲン、芳香族基等の置換基を有する置換フェノール等が挙げられる。ここで置換基を有するフェノール類の場合、その置換基の数は、通常1~3であり、3カ所の反応位（フェノール性水酸基に対し、パラ位と2個のオルソ位）の内、少なくとも2個は未置換である置換フェノールが好ましく使用される。特に、反応性などの面から、オルソクレゾール等の二官能のフェノール類が好ましい。

【0007】

また、本発明において用いられるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、アクロレイン、グリオキザール等が挙げられる。特に、ホルムアルデヒドの場合は、ホルマリン、パラホルム、トリオキサン等も使用できる。なかでも取り扱い性などの面でホルマリンが好ましい。アルデヒド類の使用量は、目的とするフェノール類ノボラック樹脂の分子量によって異なるが、フェノール類に対し、通常0.5~0.99モル倍使用される。

【0008】

触媒として用いられる蔥酸は、通常、二水和物の結晶が用いられるが、水溶液として使用しても良い。蔥酸の使用量は、通常、フェノール類に対し0.001~0.1モル倍である。また、必要に応じて、反応途中で追加する追加触媒として、硫酸、塩酸、トルエンスルホン酸などの強酸を少量使用しても良い。この場合の使用量は、フェノール類に対し通常0.0001~0.01モル倍である。

【0009】

本発明は、上記のようなフェノール類、アルデヒド類、蔥酸触媒を用い、110~160°C、加圧下に反応させることを特徴とするものであるが、温度が低すぎると反応速度が遅くなり、また、高すぎると蔥酸の分解などの副反応が起こり好ましくない。好ましくは、120~150°Cである。また、反応温度を変えることにより、オルソ率をコントロール出来る。すなわち、オルソ率は、高い温度で反応させ

れば高くなり、低い温度で反応させれば低くなる。オルソ率は、ガスクロマトグラフによる二核体の分析より求めることができる。また反応における圧力は、通常0.01~0.15Mpa程度、好ましくは0.05~0.1Mpa程度である。

【0010】

】

本発明は、例えば、以下のように実施することができる。温度計、攪拌機を取り付けた耐食性オートクレーブにフェノール類、蔥酸を仕込み、窒素置換後、密閉し、昇温する。次いで、所定の温度でアルデヒド類を連続または不連続に添加し、反応完結まで保温する。その後、必要に応じアルカリで中和、水洗を行い、減圧脱水、ストリッピングを行い、フェノール類ノボラック樹脂を得る。

【0011】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、収率良く、目的とするフェノール類ノボラック樹脂を得ることができる。また、排水（留出水及び／または分液水）中のフェノール類の量を低減し得るという工業上の利点も有する。

【0012】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の測定方法等は以下のとおりである。

オルソ率：ガスクロマトグラフで、二核体の三種の異性体（オルソ-オルソ体、オルソ-パラ体、パラ-パラ体）比を測定し、オルソ率(%) = オルソ-オルソ体(%) + オルソ-パラ体(%) / 2 で求めた。

軟化点：リング&ポール法で測定した。

収率：（フェノール類の重量 + ホルムアルデヒドの重量 × 12 ÷ 30）を100%として計算した。

【0013】

実施例1

温度計、攪拌器、ホルマリン注入ポンプを備えた耐圧反応容器中にオルソクレゾール 324gと、蔥酸(二水和物)3.78gを仕込み溶解させた後、窒素置換し、密閉して昇温した。130°Cで保持しながら、37%ホルマリン194.6gを2時間で注入し、

さらに同温度で4時間保温攪拌した。この反応中の圧力は、最大0.33MPaであった。その後、85℃まで冷却、常圧に戻した後、10%水酸化ナトリウム溶液で中和した。水洗した後、水及び未反応モノマーを減圧蒸留により除去し、さらに、残存オルソクレゾールが1000ppm以下になるまでストリッピングを行い、オルソクレゾールノボラック樹脂350g（収率99.2%）を得た。オルソ率は、40%、軟化点は96℃であった。また、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の0.8%であった。

【0014】

実施例2

実施例において、37%ホルマリン194.6gを2時間で注入後、4時間保温に代えて、1時間保温後、50%パラトルエンスルホン酸（一水塩）水溶液5.7gを添加し、さらに1時間保温した以外は、実施例1と同様に行い、オルソクレゾールノボラック樹脂351.2g（収率99.5%）を得た。オルソ率は、40%、軟化点は97℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の0.5%であった。

【0015】

実施例3

反応温度を120℃にした以外は、実施例2と同様に実施し、オルソクレゾールノボラック樹脂351.5g（収率99.6%）を得た。オルソ率は、33%、軟化点は96℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の0.4%であった。

【0016】

実施例4

反応温度を140℃にした以外は、実施例2と同様に実施し、オルソクレゾールノボラック樹脂351.0g（収率99.5%）を得た。オルソ率は、45%、軟化点は96℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の0.5%であった。

【0017】

実施例5

37%ホルマリンを205.5g用いた以外は、実施例2と同様に実施し、オルソクレゾールノボラック樹脂352.1g（収率99.8%）を得た。オルソ率は、40%、軟化点は110℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の0.2%であった。

【0018】

実施例 6

37%ホルマリンを216.5g用いた以外は、実施例2と同様に実施し、オルソクレゾールノボラック樹脂355.6g（収率99.9%）を得た。オルソ率は、40%、軟化点は124℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の0.1%であった。

【0019】

比較例1

温度計、攪拌機、コンデンサー、滴下ロートを取り付けた丸底フラスコに、オルソクレゾール 324gと、亜酸(二水和物)3.78gを仕込み溶解させた。窒素置換後、90℃まで昇温した。90℃で保持しながら、94%パラホルムアルデヒド75.6gを4分割し、2時間で添加し、2時間保温した。さらに10%パラトルエンスルホン酸（一水塩）水溶液5.71gを発熱に注意しながら、2時間かけて徐々に滴下した。その後、約6時間かけて昇温しながら脱水を行い、130℃に達した後、2時間保持した。その後、メチルイソブチルケトンに溶解し、水酸化ナトリウム溶液で中和し、水洗した後、水及び未反応モノマーを減圧蒸留により除去し、さらに、残存オルソクレゾールが、1000ppm以下になるまでストリッピングを行い、オルソクレゾールノボラック樹脂335.5（収率95.1%）を得た。オルソ率は39%、軟化点は94℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の4.7%であった。

【0020】

比較例 2

比較例1と同様な装置に、オルソクレゾール 324gと、パラトルエンスルホン酸（一水塩）5.71gを仕込み溶解させた。窒素置換後、昇温し、還流下、37%ホルマリン194.6gを2時間かけて滴下し、2時間保温した。その後、10%水酸化ナトリウム溶液で中和し、水洗した後、水及び未反応モノマーを減圧蒸留により除去し、さらに、残存オルソクレゾールが、1000ppm以下になるまでストリッピングを行い、オルソクレゾールノボラック樹脂351.7g（収率99.7%）を得た。オルソ率は、19%、軟化点は96℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の0.3%であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

オルソ率が30~60%であるフェノール類ノボラック樹脂を、収率良く、かつ工業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】

フェノール類とアルデヒド類とを蔥酸触媒を用い、110~160℃、加圧下に反応させることを特徴とするフェノール類ノボラック樹脂の製造方法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社